

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 4 月 21 日 (21.04.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/035816 A1

(51) 国際特許分類⁷: C22C 38/00, H01M 8/10, 8/02
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008401
 (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 9 日 (09.06.2004)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2003-348772 2003 年 10 月 7 日 (07.10.2003) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E
 スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION)
 [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番
 3 号 Tokyo (JP).

(ISHIKAWA, Shin) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田
 区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFEスチール株式会社知
 的財産部内 Tokyo (JP). 福田 國夫 (FUKUDA, Kunio)
 [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番
 3 号 JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).
 加藤 康 (KATO, Yasushi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都
 千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFEスチール株式
 会社知的財産部内 Tokyo (JP). 古君 修 (FURUKIMI,
 Osamu) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町
 二丁目 2 番 3 号 JFEスチール株式会社知的財産部
 内 Tokyo (JP). 高尾 研治 (TAKAO, Kenji) [JP/JP]; 〒
 1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFE
 スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

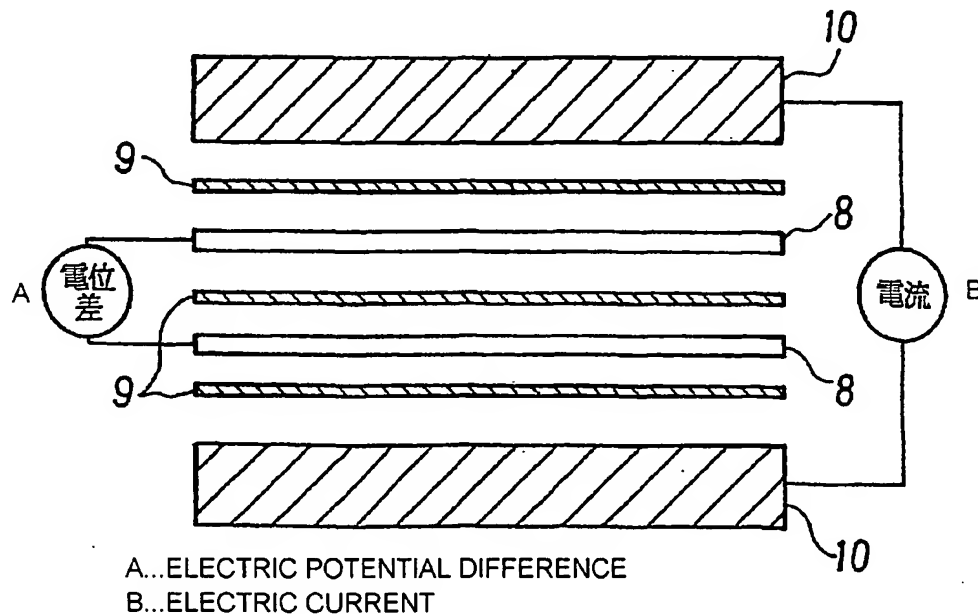
(72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石川 伸

(74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒1000011
 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 JFEスチール
 株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: STAINLESS STEEL FOR SOLID POLYMER FUEL CELL SEPARATOR AND SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL USING THE STAINLESS STEEL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼およびそのステンレス鋼を用いた固体高分子型燃料電池



(57) Abstract: A stainless steel for a solid polymer fuel cell separator, which has a chemical composition, in mass % that C: 0.03 % or less, N: 0.03 % or less, Cr: 16 to 45 %, Mo: 0.1 to 5.0 %, provided that the sum of the contents of C and N is 0.03 % or less, and the balance: Fe and inevitable impurities, wherein the Cr/Fe ratio calculated from the contents of Cr and Fe contained in the passive state film formed on the surface of the stainless steel is 1 or more in terms of the atomic ratio; and a solid polymer fuel cell using the stainless steel. The stainless steel exhibits good corrosion resistance and also has a low contact resistance (that is, exhibits excellent electroconductivity).

[続葉有]



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 耐食性が良好であると同時に、接触抵抗が小さい (すなわち電気伝導性に優れる) 固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼、およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供する。具体的には、Cを0.03質量%以下、Nを0.03質量%以下、Crを16~45質量%、Moを0.1~5.0質量%含有し、かつC含有量とN含有量の合計が0.03質量%以下を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有するステンレス鋼であって、かつステンレス鋼の表面の不働態皮膜に含有されるCr含有量とFe含有量から算出されるCr/Fe比を原子数比で1以上とする。

明細書

固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼およびそのステンレス鋼を用いた固体高分子型燃料電池

技術分野

本発明は、耐久性に優れるとともに接触抵抗値(contact resistance)の小さい固体高分子型燃料電池(solid polymer fuel cell)セパレータ(separator)用ステンレス鋼ならびにそのステンレス鋼製セパレータを用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

背景技術

近年、地球環境保全の観点から、発電効率に優れ、CO₂を排出しない燃料電池の開発が進められている。この燃料電池はH₂とO₂を反応させて電気を発生させるものであり、使用される電解質の種類により、リン酸型燃料電池(phosphoric acid type fuel cell)、熔融炭酸塩型燃料電池(molten sodium type fuel cell)、固体電解質型燃料電池(solid electrolyte type fuel cell)、アルカリ型燃料電池(alkaline type fuel cell)、固体高分子型燃料電池(solid polymer fuel cell)等が開発されている。

これらの燃料電池のうち、固体高分子型燃料電池は、他の燃料電池に比べて、

(a) 発電温度が 80℃程度であり、格段に低い温度で発電できる、

(b) 燃料電池本体の軽量化、小型化が可能である、

(c) 短時間で立上げできる、

等の利点を有している。このため、固体高分子型燃料電池は、電気自動車の搭載用電源、家庭用の定置型発電機、携帯用の小型発電機として利用するべく、今日もっとも注目されている燃料電池である。

固体高分子型燃料電池は、高分子膜を介して H_2 と O_2 から電気を取り出すものであり、図1に示すように、ガス拡散層2, 3（たとえばカーボンペーパー等）およびセパレータ4, 5によって膜-電極接合体1を挟み込み、これを単一の構成要素（いわゆる単セル）とし、セパレータ4とセパレータ5との間に起電力を生じさせるものである。

なお膜-電極接合体1は、MEA（すなわち Membrane-Electrode Assembly）と呼ばれており、高分子膜とその膜の表裏面に白金系触媒を担持したカーボンブラック等の電極材料を一体化したものであり、厚さは数 $10\mu m$ ～数 $100\mu m$ である。ガス拡散層2, 3は、膜-電極接合体1と一体化される場合も多い。

固体高分子型燃料電池を上記した用途に適用する場合は、このような単セルを直列に数十～数百個つないで燃料電池スタックを構成して使用している。

セパレータ4, 5には、

(A) 単セル間を隔てる隔壁

としての役割に加え、

(B) 発生した電子を運ぶ導電体、

(C) O_2 (すなわち空気) と H_2 が流れる空気流路、水素流路、

(D) 生成した水やガスを排出する排出路

としての機能が求められる。さらに固体高分子型燃料電池を実用に供するためには、耐久性や電気伝導性に優れたセパレータ 4, 5 を使用する必要がある。

耐久性 (すなわち耐出力電圧低下) に関しては、電気自動車の搭載用電源として使用される場合は、約 5000 時間と想定されている。あるいは家庭用の定置型発電機等として使用される場合は、約 40000 時間と想定されている。したがってセパレータ 4, 5 には、長時間の発電に耐えられる耐食性等の特性が要求される。

また電気伝導性に関しては、セパレータ 4, 5 とガス拡散層 2, 3 との接触抵抗は極力低いことが望まれる。その理由は、セパレータ 4, 5 とガス拡散層 2, 3 との接触抵抗が増大すると、固体高分子型燃料電池の発電効率が低下するからである。つまり、接触抵抗が小さいほど、電気伝導性が優れている。

現在までに、セパレータ 4, 5 としてグラファイト(graphite)を用いた固体高分子型燃料電池が実用化されている。このグラファイトからなるセパレータ 4, 5 は、接触抵抗が比較的 low、しかも腐食しないという利点がある。しかしながら衝撃によって破損しやすい。しかも空気流路 6, 水素流路 7 を形成するための加工コストが高いという欠点がある。グラファイトからなるセパレータ 4, 5 が有するこれらの欠点は、固体高分子型燃料電池の普及を妨げる原因になっている。

そこでセパレータ 4, 5 の素材として、グラファイトに替えて金属素材を適用する試みがなされている。特に、耐久性向上の観点から、ステンレス鋼を素材としたセパレータ 4, 5 の実用化に向けて、種々の検討がなされている。

たとえば特開平 8-180883 号公報には、不働態皮膜を形成しやすいステンレス鋼等の金属をセパレータとして用いる技術が開示されている。しかし不働態皮膜の形成は、接触抵抗の上昇を招くことになり、発電効率の低下につながる。このため、これらの金属素材は、グラファイト等のカーボン素材(carbon material)と比べて接触抵抗が大きく、しかも耐食性が劣る等の改善すべき問題点が指摘されていた。

さらに、ステンレス鋼に表面処理を施さず、そのままセパレータに適用しようとする試みがなされている。たとえば特開 2000-239806 号公報や特開 2000-294255 号公報には、Cu, Ni を積極的に添加した上で、S, P, N 等の不純物元素を低減し、かつ $C + N \leq 0.03$ 質量%, $10.5 \text{ 質量}\% \leq Cr + 3 \times Mo \leq 43 \text{ 質量}\%$ を満足するセパレータ用フェライト系ステンレス鋼が開示されている。特開 2000-265248 号公報や特開 2000-294256 号公報には、Cu, Ni を 0.2 質量%以下に制限して金属イオンの溶出を抑えた上で、S, P, N 等の不純物元素を低減し、かつ $C + N \leq 0.03$ 質量%, $10.5 \text{ 質量}\% \leq Cr + 3 \times Mo \leq 43 \text{ 質量}\%$ を満足するセパレータ用フェライト系ステンレス鋼が開示されている。

これらの発明は、いずれもステンレス鋼の成分を所定の範囲に規定して、不働態皮膜(passive state film)を強固にすることによって、表面

処理を施さず、そのまま使用しても溶出金属イオンによる電極担持触媒の触媒能の劣化を低減し、腐食生成物による電極との接触抵抗の増加を抑制しようとする思想に基づいている。したがって、ステンレス鋼自体の接触抵抗を低下させようとするものではない。また数万時間の発電に耐える耐久性（すなわち耐出力電圧低下）を確保できるものでもない。

また特開平 10-228914 号公報には、SUS304 等の金属セパレータの表面に金めっきを施すことにより、接触抵抗を低減し、高出力を確保する技術が開示されている。しかし、薄い金めっきではピンホール (pinhole) の発生防止が困難であり、逆に厚い金めっきではコストの問題が残る。

また特開 2000-277133 号公報には、フェライト系ステンレス (ferritic stainless steel) 鋼基材にカーボン粉末を分散させて、電気伝導性を改善したセパレータを得る方法が開示されている。しかしながらカーボン粉末を用いた場合も、セパレータの表面処理には相応のコストがかかることから、依然としてコストの問題が残っている。また、表面処理を施したセパレータは、組立て時にキズ等が生じた場合に、耐食性が著しく低下するという問題点も指摘されている。

一方、特開 2003-223904 号は、本出願人が、開発した発明で、接触抵抗に及ぼすステンレス鋼表面の表面粗さ (surface roughness) の影響についても検討しており、ステンレス鋼の表面粗さを $Ra: 0.01 \mu m \sim 1 \mu m$ 、 $Ry: 0.01 \sim 20 \mu m$ とすることにより接触抵抗が低減することを開示している。しかし、電池の高出力化という観点から、接触抵抗値が不十分であった。

発明の開示

本発明は、従来の技術が抱えている上記のような問題点に鑑み、耐食性が良好であると同時に、接触抵抗が小さい（すなわち電気伝導性に優れる）固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼、およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

すなわち本発明は、素材となるステンレス鋼の成分のみならず表面に存在する不働態皮膜の成分を所定の範囲に規定することにより、表面処理を施さなくても接触抵抗が小さく、発電効率が優れ、かつステンレス鋼自体の耐食性が高い固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼、およびそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

以上の目的を達成するための、本発明の特徴は下記の通りである。

本発明は、Cを0.03質量%以下、Nを0.03質量%以下、Crを16～45質量%、Moを0.1～5.0質量%含有し、かつC含有量とN含有量の合計が0.03質量%以下を満足し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる組成を有するステンレス鋼であって、かつ前記ステンレス鋼の表面の不働態皮膜に含有されるAl、CrおよびFeの原子数比(atomic ratio)Cr/Feが1以上で、かつ原子数比Al/(Cr+Fe)が、0.10未満である固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼である。

また、本発明は、Cを0.03質量%以下、Nを0.03質量%以下、Crを20～45質量%、Moを0.1～5.0質量%含有し、かつC含有量とN含有量の合計が0.03質量%以下を満足し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる組成を有するステンレス鋼であって、かつ前記ステンレス鋼の表

面の不働態皮膜に含有される Al、Cr および Fe の原子数比 Cr/Fe が 1 以上で、かつ原子数比 $\text{Al}/(\text{Cr}+\text{Fe})$ が、0.05 未満である固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼である。

また、本発明は、上記発明において、前記ステンレス鋼が、前記組成に加えて下記の (1)～(4) の群から選ばれる 1 種以上を含有する固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼である。

(1) Si : 1.0 質量%以下

(2) Mn : 1.0 質量%以下

(3) Al : 0.001～0.2 質量%以下

(4) Ti または Nb を 0.01～0.5 質量%、あるいは Ti および Nb を合計 0.01～0.5 質量%

また、本発明は、上記発明において、前記不働態皮膜に含有される酸素のうち、金属酸化物の状態で存在する酸素：O (M) と、金属水酸化物の状態で存在する酸素：O (H) の O (M) / O (H) が、原子数比で 0.9 以下である固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼である。

また、本発明は、上記発明において、Cr が、20～45 質量%である固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼である。

また、本発明は、上記発明に記載のステンレス鋼をセパレータに用いた固体高分子膜、電極(electrode)およびセパレータとからなる固体高分子型燃料電池である。

図面の簡単な説明

図 1 : 固体高分子型燃料電池の例を模式的に示す斜視図である。

図 2 : 接触抵抗の測定に用いた試料を模式的に示す断面図である。

符号の説明

- 1 膜－電極接合体、 2 ガス拡散層、 3 ガス拡散層
4 セパレータ、 5 セパレータ、 6 空気流路
7 水素流路、 8 試験片、 9 カーボンペーパー、 10 電極

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、接触抵抗を低く抑えた上で、高い耐食性を発揮するためのステンレス鋼製セパレータについて、ステンレス鋼の成分、不働態皮膜の成分の観点から鋭意研究を行なった。その結果、Moを含有した高純度フェライト系ステンレス鋼を素材として、その表面に生成する不働態皮膜の成分を調整することによって接触抵抗が大幅に低減されることを見出した。

まず本発明を想到するにいたった実験結果について説明する。

実験では、C : 0.004 質量%、N : 0.007 質量%、Si : 0.1 質量%、Mn : 0.1 質量%、Cr : 30.5 質量%、Mo : 1.85 質量%、P : 0.03 質量%、S : 0.005 質量%を含有し、冷間圧延を施したフェライト系ステンレス鋼（板厚 0.5mm）を素材とした。一部の素材には大気中で焼鈍（950℃、2 分間）を行なった後、湿式で 600 番研磨を行なった。また、他の素材には、露点 -60℃の 75 体積% H₂ + 25 体積% N₂ 雰囲気中で焼鈍（950℃、2 分間）を行ない、いわゆる光輝焼鈍（Bright Annealing、以降 B

Aと略す)仕上げとした。さらに、硝酸を 10 質量%, 塩酸を 50 質量%, ピクリン酸を 1 質量%含む酸性水溶液を用いて、これらの素材に種々の温度, 時間でエッチング処理を行なった後、純水洗浄, 冷風乾燥して、接触抵抗の測定に供した。同時に、湿式研磨したサンプルの一部については、ステンレス鋼の酸洗に一般的に用いられる混酸溶液 (8 質量%硝酸 + 2.5 質量%フッ酸、55℃) 中に 300 秒間浸漬して酸洗処理した後、純水洗浄, 冷風乾燥して接触抵抗の測定に供した。

接触抵抗の測定は、同一条件でエッチング処理および酸洗処理した試験片 (50mm×50mm) を 4 枚準備して、図 2 に示すように 2 枚の試験片 8 を、その両側から同じ大きさの 3 枚のカーボンペーパー (東レ製 TGP-H-120) 9 で交互に挟み、さらに銅板に金めっきを施した電極 10 を接触させ、単位面積あたり 137.2 N/cm^2 (すなわち 14 kgf/cm^2) の圧力をかけて試験片 8 間の抵抗を測定した。その測定値に接触面の面積を乗じ、さらに接触面の数 (= 2) で除した値を接触抵抗値とした。

なお接触抵抗値は、2 枚 1 組の試験片 8 を交換しながら 6 回測定した測定値に基づいてそれぞれ算出し、その平均値を表 1 に示す。

参考例として、表面に金めっき (厚さ約 $0.1 \mu\text{m}$) を施したステンレス鋼板 (厚さ 0.3mm, SUS304 相当) およびグラファイト板 (厚さ 5mm) についても、同様の測定を行ない、接触抵抗値を算出した。その結果を表 1 に併せて示す。接触抵抗値が $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であれば、燃料電池の特性にほとんど悪影響を及ぼさない。

またエッチング処理および酸洗処理を施した後の不働体皮膜を光電子

分光法(photoelectron spectroscopy)によって測定し、ピーク分離法(peak separation method)により不働体皮膜中(すなわち酸化状態)の Fe, Cr, Al のスペクトル強度(spectral intensity)を算出し、このスペクトル強度および各元素の相対感度係数(relative sensitivity)(すなわちスペクトル強度と原子数の換算係数)から原子数比 Cr/Fe および Al/(Cr+Fe) を算出した。その結果を表 1 に示す。

不働態皮膜に含有される O (酸素) のうち、金属酸化物(metal oxide)の状態で存在する酸素: O (M) と、金属水酸化物(metal hydride)の状態 で存在する酸素: O (H) をピーク分離してこのスペクトル強度から原子数比 O (M) / O (H) を算出した。その結果を表 1 に示す。

なお、本実験で用いた光電子分光測定装置は KRATOS 社製 AXIS-HS で、Al-K α 線を励起源として、加速電圧 15kV、電流密度 5mA の条件で測定した。また、各元素のピーク分離は、前記装置に付属のソフトウェアを用いた。

表 1 から明らかなように、ステンレス鋼板をエッチング処理することによって接触抵抗値は低下する。特に、不働態皮膜の原子数比 Cr/Fe が 1 以上であれば、ステンレス鋼板の接触抵抗値は $10\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下となる。一方、ステンレス鋼の酸洗に一般的に用いられる酸洗処理によっても接触抵抗は低減するが、Cr/Fe 比が 1 未満で、十分に接触抵抗が低減しない。また原子数比 O (M) / O (H) で 0.9 以下では、接触抵抗値がさらに低減して $8\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下となる。

さらに BA 仕上げとしたステンレス鋼では、不働態皮膜中に Al が含ま

れているが、エッチング処理によって Al 含有量を低下させると、接触抵抗値も低下する。このとき、不働態皮膜を構成する主要な金属元素である Cr, Fe, Al に対して原子数比 $Al / (Cr + Fe)$ で 0.10 未満であれば、BA 仕上げとしたステンレス鋼板の接触抵抗値は $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下となる。

接触抵抗値が $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であれば、燃料電池の特性にほとんど悪影響を及ぼさない。

これまで耐食性の観点から不働態皮膜の原子数比 Cr / Fe の影響が調査された例はあるが、この実験によって、不働態皮膜の成分を調整すれば接触抵抗値を大幅に低減できるという従来にない知見を得た。このメカニズムは明らかではないが、おそらく原子数比 Cr / Fe の増加による接触抵抗の低下は、不働態皮膜が緻密になり電気伝導の妨げとなる不働態皮膜中の空隙が減少したためであり、原子数比 $O(M) / O(H)$ の低下による接触抵抗の低下は、酸化物に比べ水酸化物の導電性が高いためであると推察される。また、Al 含有量の低下による接触抵抗の低下は、不働態皮膜中において、導電性の低い Al 酸化物が減少することによるものと推定される。

まず、本発明に係るセパレータ用ステンレス鋼の成分の限定理由を説明する。

・ C : 0.03 質量% 以下, N : 0.03 質量% 以下, C + N : 0.03 質量% 以下

C および N は、ともにステンレス鋼中の Cr と反応し、粒界に Cr 炭窒化物として析出するので、耐食性の低下をもたらす。したがって C, N

は、いずれも含有量が小さいほど好ましく、C : 0.03 質量%以下, N : 0.03 質量%以下であれば、耐食性を著しく低下させることはない。また、C含有量とN含有量の合計（以下、C+Nという）が 0.03 質量%を超えると、セパレータをプレス加工する際に生じる割れが著しく増加する。したがってC+Nは、0.03 質量%以下とする。好ましくは、C : 0.015 質量%以下, N : 0.015 質量%以下, C+N : 0.02 質量%以下である。

・Cr : 16 ~45 質量%

Cr は、ステンレス鋼板の耐食性を確保するために必要な元素であり、Cr含有量が 16 質量%未満では、セパレータとして長時間の使用に耐えられない。また、Cr含有量が 16 質量%未満では、不働態皮膜の原子数比Cr/Feを1以上に調整して、接触抵抗値を $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とすることが困難である。一方、Cr含有量が 45 質量%を超えると、 σ 相の析出によって靱性が低下する。したがってCr含有量は、16 ~45 質量%とした。数万時間レベルの長期耐久性を求められる場合には耐食性の点からCr含有量が高いほうが有利なので、好ましくは 20~45 質量%である。さらに、好ましくは 22~35 質量%である。

・Mo : 0.1~5.0 質量%

Mo は、ステンレス鋼板の耐隙間腐食性を改善するのに有効な元素である。この効果を発揮するためには、0.1 質量%以上含有させる必要がある。一方、5.0 質量%を超えて添加すると、ステンレス鋼が著しく脆化して生産が困難になる。したがってMo含有量は、0.1~5.0 質量%とした。好ましくは 0.5~3.0 質量%である。

本発明に係るセパレータ用ステンレス鋼は、上記した組成に加えて、次の成分についても含有量を規定することが望ましい。

・ Si : 1.0 質量%以下

Si は、脱酸のために有効な元素であり、ステンレス鋼の溶製段階で添加される。この効果を得るためには、0.01 質量%以上が好ましい。しかし過度に含有させるとステンレス鋼板が硬質化し、しかも延性が低下する。したがって Si 含有量の上限を 1.0 質量%とするのが好ましい。さらに好ましくは 0.01~0.6 質量%である。

・ Mn : 1.0 質量%以下

Mn は、S と結合し、ステンレス鋼に固溶した S を低減する効果を有するので、S の粒界偏析を抑制し、熱間圧延時の割れを防止するのに有効な元素である。この効果を得るためには、0.01 質量%以上が好ましい。Mn 含有量が 1.0 質量%以下であれば、この効果を十分に発揮する。好ましくは 0.001~0.8 質量%である。

・ Al : 0.001~0.2 質量%

Al は、製鋼工程における脱酸に有効な元素であり、その効果を得るためには 0.001 質量%以上が必要である。一方、0.2 質量%を超えて添加しても、その効果は飽和し、コストアップとなる。したがって Al 含有量は、0.001~0.2 質量%とするのが好ましい。

・ Ti を 0.01~0.5 質量%または Nb を 0.01~0.5 質量%、あるいは Ti および Nb を合計 0.01~0.5 質量%

Ti および Nb は、ステンレス鋼中の C、N を炭窒化物として固定し、プ

レス成形性を改善するのに有効な元素である。C含有量とN含有量が上記した範囲を満足し、TiまたはNbを添加する場合は、Ti含有量が0.01質量%以上またはNb含有量が0.01質量%以上でその効果が発揮される。またTiおよびNbを添加する場合は、TiおよびNbを合計0.01質量%以上含有すると、その効果が発揮される。一方、TiまたはNbを添加する場合に、Ti含有量が0.5質量%またはNb含有量が0.5質量%を超えると、その効果は飽和する。またTiおよびNbを添加する場合は、TiおよびNbが合計0.5質量%を超えると、その効果は飽和する。したがってTiまたはNbを添加する場合は、Tiを0.01~0.5質量%またはNbを0.01~0.5質量%含有させ、TiおよびNbを添加する場合は、TiおよびNbを合計0.01~0.5質量%させるのが好ましい。

本発明では、セパレータの素材となるステンレス鋼板の熱間加工性を向上するために上記した元素の他に、Ca, Mg, REM（すなわち希土類元素）, Bをそれぞれ0.1質量%以下、あるいはステンレス鋼板の靱性向上の目的でNi：1質量%以下を添加しても良い。また、接触抵抗値を低減するために、Ag：1質量%以下、Cu：5質量%以下を添加し、さらにAgを微細に分散させる目的でV：0.5質量%以下を添加しても良い。

その他の元素は、残部Feおよび不可避免の不純物である。

なお、本発明の鋼板は、上記の発明の成分範囲からフェライト組織からなるフェライト系ステンレス鋼板である。

次に、本発明に係るセパレータ用ステンレス鋼が具備すべき特性について説明する。

- ・ステンレス鋼板表面の不働態皮膜の原子数比 Cr/Fe : 1 以上

不働態皮膜は高々数 nm の厚さであるが、金属に比べ導電性に劣るため、その組成によって、接触抵抗の増加を招く場合がある。不働態皮膜の導電性は皮膜の成分により異なり、不働態皮膜の導電性を高め、接触抵抗値を低くするためには、不働態皮膜の Cr 含有量と Fe 含有量から算出される Cr/Fe 比を高くする必要がある。前記した実験結果で説明した通り、 $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下の接触抵抗値を得るためには、原子数比 Cr/Fe を 1 以上とする必要がある。

- ・ステンレス鋼板表面の不働態皮膜の原子数比 $\text{O}(\text{M}) / \text{O}(\text{H})$: 0.9 以下

不働態皮膜に含有される O (酸素) の結合状態も、接触抵抗値を低減する上で重要な因子である。接触抵抗値を低減するためには、金属酸化物の状態で存在する酸素 (すなわち $\text{O}(\text{M})$) と金属水酸化物の状態で存在する酸素 (すなわち $\text{O}(\text{H})$) の原子数比 $\text{O}(\text{M}) / \text{O}(\text{H})$ を低くするのが有効である。前記した実験結果で説明した通り、原子数比 $\text{O}(\text{M}) / \text{O}(\text{H})$ を 0.9 以下とすれば、 $8\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下の接触抵抗値が得られる。

- ・ステンレス鋼板表面の不働態皮膜の原子数比 $\text{Al} / (\text{Cr} + \text{Fe})$: 0.10

未満

不働態皮膜に Al 酸化物が含まれると、接触抵抗値が増加する。酸洗仕上げや研磨仕上げのステンレス鋼板に比べて、光輝焼鈍 (bright annealing、以下、BA 仕上げと称す。) されたステンレス鋼板では不働態皮膜に含まれる Al が多い。したがって BA 仕上げのステンレス鋼板の接触抵抗値を低減するためには、不働態皮膜中の Al 量を減少させる必要がある。

前記した実験結果で説明した通り、不働態皮膜の Cr, Fe, Al の 原子数比 Al / (Cr+Fe) を 0.10 未満とすれば、B A 仕上げのステンレス鋼板においても $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下の接触抵抗値が得られる。

さらに好適には、接触抵抗値を $8 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とするためには、原子数比 Al / (Cr+Fe) を 0.05 未満とする。

次に、この発明鋼の好適製造方法について説明する。この発明鋼の製造条件はとくに限定されるものではなく、フェライト系ステンレス鋼の一般的な製造方法を利用できる。本願発明のセパレータ用ステンレス鋼の溶製方法は、公知の溶製方法がすべて適用でき、特に限定する必要はない。例えば、転炉で溶製し、強攪拌・真空酸素脱炭処理 (SS-VOD) により2次精錬を行うのが好適である。鑄造方法は、生産性、品質の面から連続鑄造法が好ましい。鑄造により得られたスラブは、例えば、 $1000 \sim 1250^\circ\text{C}$ に加熱され、熱間圧延により所望の板厚の熱延板とされる。この熱延板は、 $800 \sim 1150^\circ\text{C}$ の熱延板焼鈍後、酸洗された後、さらに、冷間圧延して所定の製品板厚とし、あるいはさらに $800 \sim 1150^\circ\text{C}$ の焼鈍、また、あるいはさらに酸洗処理を施して製品とするのが好ましい。この冷間圧延工程では、生産上の都合により、必要に応じて中間焼鈍を含む2回以上の冷間圧延を行ってもよい。1回または2回以上の冷間圧延からなる冷延工程の総圧下率を60%以上、好ましくは70%以上とする。また、用途によっては、冷延焼鈍後に軽度の調質圧延 (skin pass rolling、スキンプラス圧延等) を加える。このようにして得られたステンレス鋼板を、プレス加工等によりガス流路を形成した後、さらに不働態皮膜組成を調整し、セパレータとすることが望ましい。

不働態皮膜の Cr 含有量, Fe 含有量, Al 含有量および O (酸素) の結合状態を調整するためには、酸を用いたエッチング, 酸性水溶液への浸

漬および電解エッチング等の手法を用いることができる。

ステンレス鋼の製造工程では、いわゆる酸洗工程として、各種の酸あるいは混酸への浸漬、あるいは電解により、脱スケールが行われることが多い。また、耐食性の向上を目的として、酸洗を含む種々の不動態化処理が知られている。しかしながら、耐食性ととも、導電性の向上のために不動態皮膜の Cr 含有量、Fe 含有量、Al 含有量および O（酸素）の結合状態を酸溶液への浸漬により調整するためには、通常の酸洗で用いられる溶液とは全く異なる組成の酸溶液を用いる必要がある。

本発明者の検討結果によれば、例えば、本発明の実験で示したように、高 Cr ステンレス鋼を、硝酸＋塩酸水溶液で処理する場合には、硝酸の濃度に対して塩酸の濃度を 2～10 倍程度にした酸溶液で、原子数比 Cr/Fe が増加するとともに O (M) /O (H) が減少し、良好な結果が得られた。また、さらにこれに、0.5～1.0 質量%の濃度のピクリン酸を添加すると、短時間で処理の効果が得られるので、好ましい。

また、硝酸＋フッ酸水溶液の場合には、硝酸の濃度に対してフッ酸の濃度を 1.5 倍以上にした酸溶液で、良好な結果が得られた。これらの硝酸＋塩酸水溶液および硝酸＋フッ酸水溶液の場合の好適な酸溶液の温度は、45℃以上で、酸溶液の温度が高いほど、処理時間を短くできる。ただし、本発明の処理に使用される処理液は、これらに限るものではなく、素材ステンレス鋼の組成、表面仕上げ等に応じて、浸漬により処理する場合には種々の酸の種類や、組成の選択、酸溶液の温度や処理時間などの選択が可能である。電解により処理する場合には種々の電解液の組成や、電

解条件、酸溶液の温度や処理時間などの選択が可能である。

このような不働態皮膜の組成の調整は、ステンレス鋼板をセパレータに加工する前に行なっても良いし、あるいはセパレータに加工した後で行なっても良い。ただし、原子数比 Cr/Fe , $\text{O}(\text{M})/\text{O}(\text{H})$, $\text{Al}/(\text{Cr} + \text{Fe})$ を所定の範囲に安定して維持するためには、加工により不働態皮膜を破壊する恐れがあるので、セパレータに加工した後で組成調整処理を行なうのが好ましい。

このようにして作製したステンレス鋼製セパレータを用いて固体高分子型燃料電池を製造すると、接触抵抗値が低く、発電効率が優れ、かつ耐食性が高い固体高分子型燃料電池が製造できる。

実施例

実施例 1

転炉および強攪拌真空酸素脱炭処理法 (strong stirring vacuum-oxygen-decarburization、SS-VODと略す) によって表 2 に示す成分のステンレス鋼を溶製し、さらに連続鋳造法によって厚さ 200mm のスラブとした。このスラブを 1250℃ に加熱した後、熱間圧延によって厚さ 4 mm の熱延ステンレス鋼板とし、さらに焼鈍 (850~1100℃) および酸洗処理を施した。次いで、冷間圧延によって厚さ 0.3mm とし、さらに焼鈍 (850~1100℃) および酸洗処理の後、調質圧延を行ない、いわゆる 2 B 仕上げの冷延ステンレス鋼板とした。

得られた冷延ステンレス鋼板の板幅方向の中央部かつ長手方向の中央

部から 200mm×200mm の試験片を 4 枚ずつ切り出した。鋼番号 1～9 の冷延ステンレス鋼板から各々切り出した 4 枚の試験片にプレス加工を施して、所定の形状を有するセパレータとした。その後、各鋼番号毎に一部のセパレータに不働態皮膜の組成調整処理を施して原子数比 Cr/Fe を調整した。ここで不働態皮膜の組成調整処理を行なう際には、A：硝酸を 10 質量%と塩酸を 50 質量%とピクリン酸を 1 質量%含む溶液（50℃，120 秒）あるいは B：硝酸を 5 質量%とフッ酸を 20 質量%含む溶液（50℃，300 秒）を用いた。さらに鋼 5 と 6 については、ステンレス鋼の酸洗に一般的に用いられる混酸（酸洗 1：8 質量%硝酸+2.5 質量%フッ酸、55℃，300 秒、酸洗 2：5 質量%硝酸+3 質量%フッ酸、40℃，600 秒）を用いた酸洗処理を行った。

また、原子数比 Cr/Fe、O (M) / O (H) および Al / (Cr+Fe) の測定は、不働態皮膜の組成調整処理を行なわなかった場合はプレス加工後に、不働態皮膜の組成調整処理を行なった場合はプレス加工後さらに、不働態皮膜の組成調整処理を施した後に、前述の実験（表 1）と同じ方法で、不働体皮膜を光電子分光法によって測定し、ピーク分離法により算出した。

さらに、前述の実験（表 1 と図 2）と同じ方法で、接触抵抗を測定し、接触抵抗値を求めた。

こうして不働態皮膜の組成調整処理を行なったセパレータと処理を行なわなかったセパレータを用いて、それぞれ発電特性を調査した。発電特性の評価のために、高分子膜と電極、さらにガス拡散層 2，3 が一体

化された有効面積 50cm^2 の膜－電極接合体 1（エレクトロケム社製 FC50-MEA）を用いて、図 1 に示す形状の単セルを作成した。単セルの空気流路 6 と水素流路 7 は、いずれも高さ 1 mm，幅 2 mm の矩形とし、全体で 17 列配置した。カソード側には空気を流し、アノード側には超高純度水素（純度 99.9999 体積％）を $80 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持したバブラにより加湿した後供給して、電流密度 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ （条件 1）および $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ （条件 2）の出力電圧を測定した。

また電流密度 0.4 および $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で 2000 時間にわたって連続して稼動させた後、条件 1 および条件 2 の出力電圧を測定した。この単セルの発電実験の期間中は、単セル本体の温度は $80 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持した。また膜－電極接合体 1，カーボンペーパー 9 等は試験片を替えるたびに新品に取り替えた。

参考例として、ステンレス鋼板（SUS304 相当）を上記の鋼番号 1～9 と同様の形状に加工した後、表面に金めっき（厚さ約 $0.1\mu\text{m}$ ）を施したセパレータ、および厚さ 3 mm のグラファイト板の片面に幅 2 mm，高さ 1 mm の溝を 2 mm 間隔で 17 列配置したセパレータを用いて、電流密度 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$ および $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ の出力電圧を測定した。出力電圧の測定方法は、上記の鋼番号 1～9 と同じである。

その結果を表 3 に示す。

表 3 から明らかなように、本発明の成分範囲を満足するステンレス鋼（すなわち鋼番号 3～6 および 9）に A または B の液を用いて処理を行ない、不働態皮膜の成分を調整し原子数比 Cr/Fe を 1 以上としたセパ

レータを用いた単セルは、接触抵抗が低く、初期の出力電圧および 2000 時間経過後の出力電圧ともに、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータと同等の出力電圧が得られ、十分に実用に耐え得るレベルであった。

さらに、原子数比 $O(M) / O(H)$ が 0.9 以下のセパレータを用いた単セルは、性能が一層向上し、初期の出力電圧および 2000 時間経過後の出力電圧ともに、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータと同等の出力電圧が得られた。

一方、本発明の成分範囲を外れるステンレス鋼（すなわち鋼番号 1, 2, 7, 8）では、不働態皮膜の組成調整処理の有無に関わらず、初期の出力電圧および 2000 時間経過後の出力電圧は、いずれも金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータに比べて低下した。

また、本発明の成分範囲を満足するステンレス鋼（すなわち鋼番号 3 ~ 6 および 9）であっても不働態皮膜の組成調整処理を行なわなかった場合やステンレス鋼の酸洗に一般的に用いられる酸洗処理の場合は、不働態皮膜の原子数比 Cr/Fe が低く、初期の出力電圧は、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータに比べて低下した。

実施例 2

実施例 1 で用いた熱延ステンレス鋼板を、冷間圧延によって厚さ 0.2mm とし、さらに露点 $-60^{\circ}C$ のアンモニア分解ガス中で焼鈍（ $900 \sim 1000^{\circ}C$ 、2 分）を施し、いわゆる BA 仕上げの冷延ステンレス鋼板とした。焼鈍に

より、2～10nmのBA皮膜が形成される。

得られた冷延ステンレス鋼板から、実施例1と同じ方法で試験片を採取し、所定の形状を有するセパレータとした。さらに、このセパレータの不働態皮膜のCr/Fe比、O(M)/O(H)比、Al/(Cr+Fe)比を算出した。また、さらに、接触抵抗を測定した。なお、セパレータの形状や成形方法、不働態皮膜の組成調整処理、酸洗処理、各元素の含有量の測定方法、接触抵抗測定方法は実施例1と同じであるから説明を省略する。

さらに実施例1と同様に、セパレータの発電特性を調査した。それらの結果を表4に示す。

表4から明らかなように、BA仕上げとしたステンレス鋼板においても、本発明の成分範囲を満足するステンレス鋼（すなわち鋼番号3～6および9）にAまたはBの液を用いて処理を行ない、不働態皮膜の成分を調整しCr/Fe比を1以上とし、かつAl/(Cr+Fe)比を0.10以下としたセパレータを用いた単セルは、接触抵抗が低く、初期の出力電圧および2000時間経過後の出力電圧ともに、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータと同等の出力電圧が得られ、十分に実用に耐え得るレベルであった。

原子数比O(M)/O(H)が0.9以下のセパレータ、またはさらに、原子数比Al/(Cr+Fe)が0.05未満のセパレータを用いた単セルは、性能が一層向上し、初期の出力電圧および2000時間経過後の出力電圧ともに、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータと同等の出力電圧が得られた。

一方、本発明の成分範囲を外れるステンレス鋼（すなわち鋼番号 1, 2, 7, 8）では、不働態皮膜の組成調整処理の有無に関わらず、初期の出力電圧および 2000 時間経過後の出力電圧は、いずれも金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータに比べて低下した。

また、本発明の成分範囲を満足するステンレス鋼（すなわち鋼番号 3 ~ 6）であっても不働態皮膜の組成調整処理を行なわなかった場合やステンレス鋼の酸洗に一般的に用いられる酸洗処理の場合は、不働態皮膜の原子数比 $Al / (Cr + Fe)$ 比と接触抵抗値が高く、初期および 2000 時間後の出力電圧は、金めっきを施したセパレータやグラファイト板のセパレータに比べて低下した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、接触抵抗値が低く、かつ耐食性に優れた固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼が得られる。したがって、従来は耐久性の問題から高価なグラファイト製セパレータを使用していた固体高分子型燃料電池に、安価なステンレス鋼製セパレータを提供することが可能となった。

なお、本発明は、固体高分子型燃料電池セパレータに限らず、電気伝導性を有するステンレス鋼製電気部品としても広く利用できる。

表 1

	仕 上	エッチング処理		不働態皮膜			接 触
		処 理 温 度 (℃)	処 理 時 間 (秒)	Cr / Fe 比	O(M) / O(H) 比	Al / (Cr+Fe) 比	抵抗値 (m · cm ²)
ステン レス 鋼 板	研 磨	30	60	0.48	1.84	0.01	80.1
		30	120	0.60	1.68	0.02	75.3
		30	300	0.78	1.55	0.01	55.6
		45	60	0.95	1.21	0.02	39.1
		45	120	1.08	1.15	<0.01	9.8
		45	300	1.20	0.97	<0.01	9.2
		60	60	1.28	0.91	<0.01	9.1
		60	120	1.65	0.62	<0.01	6.3
		60	300	1.76	0.58	<0.01	5.2
		酸洗		0.82	1.32	0.01	30.2
		処理なし		0.33	1.99	0.07	94.2
	B A	45	60	1.85	0.87	0.10	21.5
		45	120	2.20	0.95	0.08	9.5
		45	300	2.63	0.97	0.06	8.3
		60	60	2.01	0.88	0.06	9.3
		60	120	2.42	0.74	0.04	6.1
		60	300	2.55	0.54	<0.01	5.0
		処理なし		2.88	0.75	0.61	48.6
金めっき SUS304						2.1	
グラファイト						3.0	

表 2

鋼 番 号	成分 (質量%)												備考
	C	N	C + N	Si	Mn	Al	P	S	Cr	Mo	Nb	Ti	
1	0.0080	0.0088	0.0168	0.21	0.31	0.011	0.024	0.006	15.2	1.75	—	0.10	比較例
2	0.0029	0.0022	0.0051	0.22	0.21	0.014	0.019	0.006	30.2	0.03	0.24	—	比較例
3	0.0034	0.0035	0.0069	0.20	0.17	0.015	0.020	0.003	22.3	0.40	0.31	—	発明例
4	0.0075	0.0062	0.0137	0.10	0.25	0.008	0.022	0.008	23.1	2.14	0.32	—	発明例
5	0.0042	0.0031	0.0073	0.25	0.22	0.004	0.019	0.004	22.9	3.05	—	—	発明例
6	0.0051	0.0075	0.0126	0.55	0.21	0.019	0.025	0.006	31.5	1.85	0.25	—	発明例
7	0.0420	0.0200	0.0620	0.15	0.21	0.016	0.027	0.004	29.5	2.00	—	0.21	比較例
8	0.0210	0.0250	0.0460	0.21	0.25	0.012	0.028	0.003	29.1	2.15	—	0.22	比較例
9	0.0083	0.0051	0.0134	0.18	0.20	0.014	0.026	0.006	29.5	1.96	0.11	0.12	発明例
10	0.0052	0.0076	0.0128	0.30	0.18	0.015	0.023	0.005	16.5	0.95	0.16	—	発明例

表 3

	鋼 番 号	不働態皮膜					出力電圧 (V)				備考
		組 成 調 整 処 理 *	Cr / Fe 比	O(M) / O(H) 比	Al / (Cr+Fe) 比	接 触 抵 抗 (mΩ・ cm ²)	初期		2000 時間後		
							条件 1	条件 2	条件 1	条件 2	
ス テ ン レ ス 鋼 板	1	なし	0.33	1.85	0.06	58.2	0.36	—	—	—	比較例
		A	0.88	0.99	<0.01	36.9	0.56	0.32	0.21	—	比較例
		B	0.71	0.87	<0.01	40.8	0.51	0.33	—	—	比較例
	2	なし	0.38	2.05	0.06	50.6	0.42	—	—	—	比較例
		A	1.59	0.88	<0.01	7.8	0.67	0.57	0.27	—	比較例
		B	1.52	0.92	<0.01	8.4	0.66	0.51	0.33	—	比較例
	3	なし	0.34	1.98	0.07	45.8	0.38	—	—	—	比較例
		A	1.29	0.77	<0.01	7.8	0.67	0.58	0.64	0.55	発明例
		B	1.04	0.95	<0.01	8.8	0.66	0.50	0.63	0.47	発明例
	4	なし	0.38	1.87	0.05	48.6	0.36	—	—	—	比較例
		A	1.39	0.85	<0.01	7.2	0.67	0.58	0.64	0.55	発明例
		B	1.36	0.74	<0.01	7.6	0.67	0.58	0.65	0.56	発明例
	5	なし	0.40	1.93	0.04	55.3	0.37	—	—	—	比較例
		酸洗1	0.85	1.15	0.02	29.5	0.60	0.40	—	—	比較例
		酸洗2	0.65	1.20	0.03	33.2	0.60	0.38	0.57	—	比較例
		A	1.37	0.78	<0.01	6.9	0.67	0.58	0.65	0.56	発明例
		B	1.26	0.90	<0.01	8.0	0.66	0.54	0.65	0.50	発明例
	6	なし	0.48	2.12	0.07	49.2	0.44	—	—	—	比較例
		酸洗1	0.89	0.96	0.02	26.3	0.61	0.45	0.57	—	比較例
		酸洗2	0.70	1.31	0.06	39.5	0.52	0.35	—	—	比較例
		A	1.75	0.59	<0.01	5.5	0.68	0.59	0.66	0.57	発明例
		B	1.58	0.60	<0.01	6.3	0.67	0.58	0.65	0.56	発明例
	7	なし	0.55	2.10	0.07	46.9	0.42	—	—	—	比較例
		A	1.81	0.61	<0.01	5.1	0.68	0.58	0.40	—	比較例
		B	1.60	0.55	<0.01	5.5	0.68	0.59	0.40	—	比較例
	8	なし	0.48	1.91	0.05	48.8	0.39	—	—	—	比較例
		A	1.65	0.58	<0.01	6.0	0.67	0.59	0.36	—	比較例
		B	1.49	0.59	<0.01	6.7	0.67	0.58	0.31	—	比較例
	9	A	1.77	0.71	<0.01	6.2	0.68	0.58	0.66	0.56	発明例
	10	A	1.19	0.91	<0.01	9.2	0.66	0.50	0.62	0.47	発明例
	金めっきSUS304					2.1	0.70	0.61	0.68	0.60	—
	グラファイト					3.0	0.69	0.60	0.67	0.60	—

* A : 硝酸 10 質量% + 塩酸 50 質量% + ピクリン酸 1 質量% (50℃, 120 秒)

B : 硝酸 5 質量% + フッ酸 20 質量% (50℃, 300 秒)

— : 測定せず

表 4

	鋼 番 号	不動態皮膜					出力電圧 (V)				備考
		組 成 調 整 処 理 *	Cr / Fe 比	O(M) / O(H) 比	Al / (Cr+Fe) 比	接 触 抵 抗 (mΩ・ cm ²)	初期		2000 時間後		
							条件 1	条件 2	条件 1	条件 2	
ステン レス 鋼 板	1	なし	0.88	0.95	0.41	60.5	0.48	0.32	—	—	比較例
		A	0.79	0.99	0.02	28.3	0.56	0.46	0.19	—	比較例
		B	0.81	1.12	0.02	23.8	0.52	0.48	—	0.14	比較例
	2	なし	2.43	0.79	0.49	32.1	0.62	0.47	0.38	—	比較例
		A	2.30	0.77	0.03	7.9	0.65	0.57	0.30	0.29	比較例
		B	1.98	0.68	0.02	7.8	0.66	0.57	0.32	0.25	比較例
	3	なし	1.43	1.08	0.44	29.6	0.62	0.47	0.60	0.44	比較例
		A	1.38	1.05	0.02	8.2	0.67	0.50	0.65	0.48	発明例
		B	1.25	0.93	0.03	8.1	0.67	0.52	0.64	0.49	発明例
	4	なし	1.60	1.19	0.39	27.3	0.63	0.47	0.61	0.45	比較例
		A	1.44	1.03	0.01	8.8	0.66	0.51	0.63	0.47	発明例
		B	1.38	0.81	<0.01	7.2	0.67	0.58	0.65	0.55	発明例
	5	なし	1.52	1.11	0.37	26.8	0.62	0.46	0.60	0.44	比較例
		酸洗 1	1.48	0.98	0.11	18.2	0.63	0.48	0.59	0.41	比較例
		酸洗 2	1.55	1.10	0.16	24.3	0.62	0.47	—	—	比較例
		A	1.48	1.05	0.01	6.3	0.67	0.51	0.65	0.48	発明例
		B	1.47	0.75	<0.01	6.5	0.68	0.58	0.66	0.56	発明例
	6	なし	2.81	0.80	0.62	21.2	0.63	0.46	0.61	0.43	比較例
		酸洗 1	1.98	0.87	0.24	16.9	0.63	0.49	—	—	比較例
		酸洗 2	2.21	0.76	0.33	20.2	0.61	0.48	0.58	0.43	比較例
		A	2.25	0.77	0.03	6.5	0.67	0.57	0.66	0.55	発明例
		B	2.31	0.65	0.01	5.5	0.68	0.58	0.67	0.57	発明例
	7	なし	2.59	0.78	0.58	22.9	0.63	0.46	0.43	—	比較例
		A	2.11	0.68	0.02	5.9	0.67	0.58	0.41	0.27	比較例
		B	2.03	0.59	0.01	5.5	0.68	0.59	0.39	0.30	比較例
	8	なし	2.50	0.83	0.52	33.9	0.62	0.46	0.33	—	比較例
		A	2.15	0.70	0.02	6.0	0.67	0.57	0.31	0.26	比較例
		B	2.22	0.62	0.02	5.8	0.67	0.58	0.30	0.24	比較例
	9	B	2.22	0.62	0.02	5.2	0.70	0.58	0.68	0.56	発明例
	10	A	1.58	0.08	0.01	9.4	0.66	0.50	0.63	0.47	発明例
金めっき SUS304						2.1	0.70	0.61	0.68	0.60	—
グラフアイト						3.0	0.69	0.60	0.67	0.60	—

* A: 硝酸 10 質量% + 塩酸 50 質量% + ピクリン酸 1 質量% (50℃, 120 秒)

B: 硝酸 5 質量% + フッ酸 20 質量% (50℃, 300 秒)

— : 測定せず

請求の範囲

1. Cを0.03質量%以下、Nを0.03質量%以下、Crを16～45質量%、Moを0.1～5.0質量%含有し、かつC含有量とN含有量の合計が0.03質量%以下を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有するステンレス鋼であって、かつ前記ステンレス鋼の表面の不働態皮膜に含有されるAl、CrおよびFeの原子数比Cr/Feが1以上で、かつ原子数比Al/(Cr+Fe)が、0.10未満である固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

2. Cを0.03質量%以下、Nを0.03質量%以下、Crを20～45質量%、Moを0.1～5.0質量%含有し、かつC含有量とN含有量の合計が0.03質量%以下を満足し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有するステンレス鋼であって、かつ前記ステンレス鋼の表面の不働態皮膜に含有されるAl、CrおよびFeの原子数比Cr/Feが1以上で、かつ原子数比Al/(Cr+Fe)が、0.05未満である固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

3. 請求項1または、2の任意の請求項において、前記ステンレス鋼が、前記組成に加えて下記の(1)～(4)の群から選ばれる1種以上を含有する固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

(1) Si: 1.0質量%以下

(2) Mn: 1.0質量%以下

(3) Al: 0.001~0.2 質量%以下

(4) Ti または Nb を 0.01~0.5 質量%、あるいは Ti および Nb を合計 0.01~0.5 質量%

4. 請求項 1~3 の任意の請求項において、前記不働態皮膜に含有される酸素のうち、金属酸化物の状態で存在する酸素: O (M) と、金属水酸化物の状態で存在する酸素: O (H) の原子数比 O (M) / O (H) が、0.9 以下である固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

5. 請求項 1、3 および 4 の任意の請求項において、Cr が、20~45 質量%である固体高分子型燃料電池セパレータ用ステンレス鋼。

6. 請求項 1~5 の任意の請求項に記載のステンレス鋼をセパレータに用いた固体高分子膜、電極およびセパレータとからなる固体高分子型燃料電池。

図1

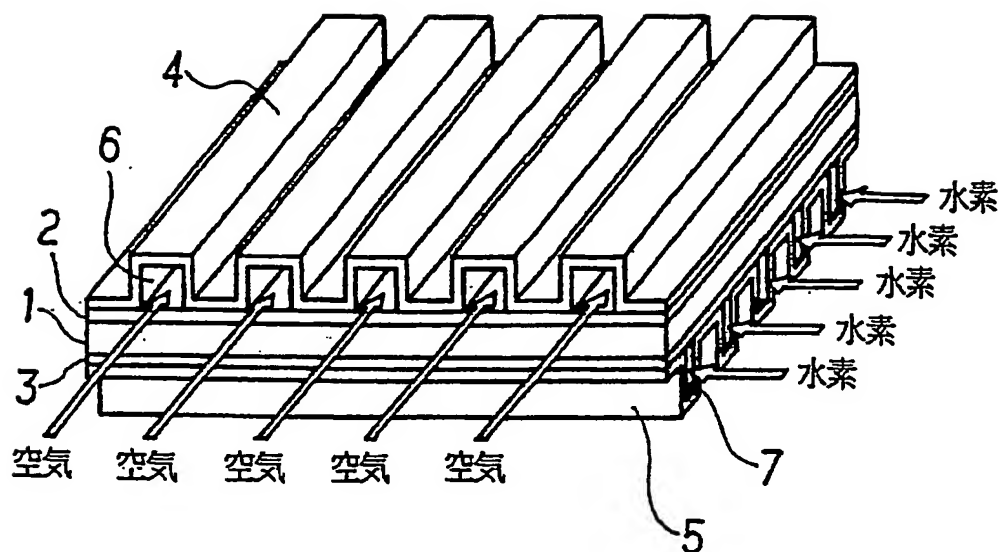
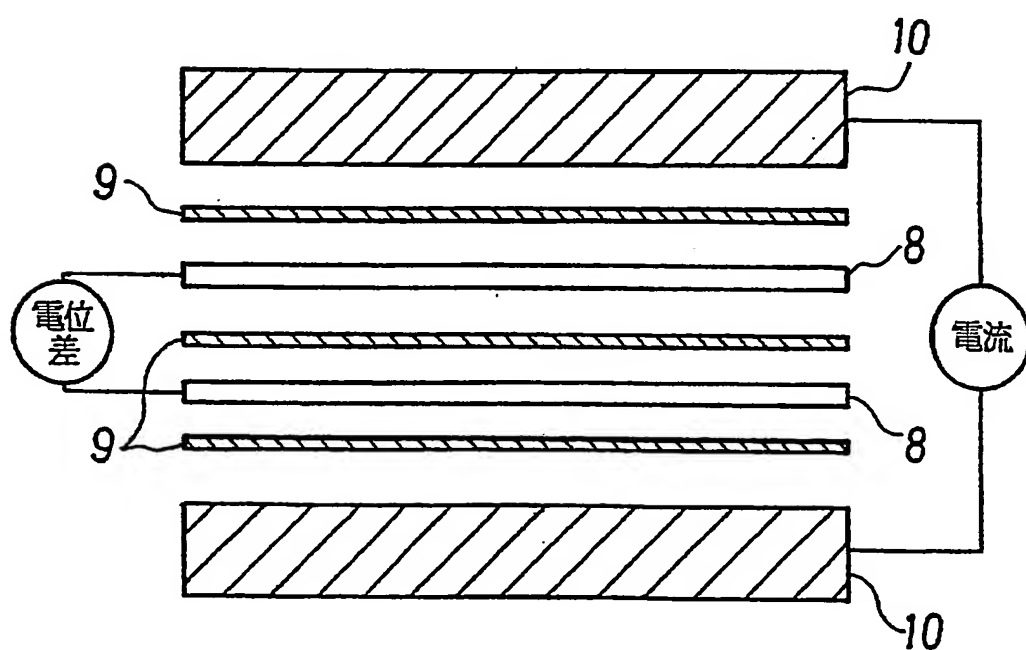


図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, H01M8/10, 8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00-C22C38/60, H01M8/10, 8/02, C23G1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-223904 A (JFE Steel Kabushiki Kaisha), 08 August, 2003 (08.08.03), Claims; column 12, lines 21 to 41; column 15, line 48 to column 16, line 32, column 19, lines 22 to 31; tables 6, 7 & EP 1235290 A2 & CA 2372326 A1 & KR 2003-68964 A & US 2002-160248 A1	1-6
A	JP 2002-270196 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 September, 2002 (20.09.02), Claims (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2004 (09.09.04)Date of mailing of the international search report
28 September, 2004 (28.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008401

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2002-13300 A1 (INEOS CHLOR LTD.), 14 February, 2002 (04.02.02), Claims; page 17 & CA 2417753 A & AU 7266401 A & NO 20030548 A & EP 1305836 A1 & BR 112955 A & GB 2385333 A & US 2003-170526 A1 & JP 2003-282104 A	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00, H01M8/10, 8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00-C22C38/60, H01M8/10, 8/02
C23G 1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-223904 A (JFEスチール株式会社) 2003.08.08 特許請求の 範囲 第12欄第21行~第41行 第15欄第48行~第16欄第32行 第19欄 第22-31行 表6,7 &EP 1235290 A2&CA 2372326 A1&KR 2003-68964 A &US 2002-160248 A1	1-6 1
A	JP 2002-270196 A (松下電器産業株式会社) 2002.09.20 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	
A	WO 2002-13300 A1 (INEOS CHLOR LIMITED) 2002.02.14 特許請求の 範囲 第17頁&CA 2417753 A&AU 7266401 A&NO 20030548 A&EP 13058 36 A1&BR 112955 A&GB 2385333 A&&US 2003-170526 A1&JP 2003-28 2104 A	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.2004

国際調査報告の発送日

28.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4K

9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435